

【補助事業概要の広報資料】

補助事業番号 26-102

補助事業名 平成26年度 クラスレートハイドレートをを用いた低質天然ガス高純度化技術の開発補助事業

補助事業者名 慶應義塾大学理工学部 大村亮

1 研究の概要

本研究はクラスレートハイドレートの生成・分解を利用して天然ガス中に含まれる二酸化炭素や硫化水素などの不純物を取り除き高純度化する技術を開発する。そのため、天然ガスを模擬したガスを用いて連続分離シミュレーションおよび実験、ハイドレートの結晶学的物性測定および熱力学的物性測定を行った。これらの結果は学術論文として学術誌に掲載され、ハイドレートをを用いたガス分離技術の実現に向けて重要な知見を得た。

2 研究の目的と背景

世界的なエネルギー需要の増加、ならびに我が国やドイツなどでの脱原発を背景として新たな天然ガス資源の開発が急務となっている。二酸化炭素や硫化水素などの不純物を多く含むために従来は開発対象でなかった低質な天然ガス田を開発する必要がある。低質な天然ガスから不純物を分離し、高純度化する技術が求められている。従来のガス分離技術としてアミン法に代表される化学吸収法や膜分離などの物理的方法が存在するが、これらには吸収剤の毒性や金属腐食性、膜のコストや流通量の限界により大規模化が困難といった課題があり、低コスト低環境負荷な新規技術の開発が急務となっている。ハイドレートをを用いたガス分離技術（ハイドレート法）は有害物質を用いない環境適合性、化学吸収法と同程度かそれ以下の低コスト、大規模処理にも適用可能という利点がある。ハイドレート法の優位性を実証するために必要な工学的基盤データを取得し、そのデータに基づいて分離プロセスの概念設計案を示すことが本研究の目的である。

3 研究内容

(1) 連続分離シミュレーションおよび実験に関する研究

(<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

連続分離実験および熱力学シミュレーションによりハイドレートをを用いたメタン+二酸化炭素ガスの連続分離時の圧力容器内のガスおよびハイドレートを通じて回収したガスの組成の経時変化及びメタン回収率を明らかにした。また、シミュレーションは実験結果を再現可能であることも分かった。その結果は学術論文としてApplied Energyに掲載されている。



連続分離実験装置

(2) 結晶学的物性測定に関する研究 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

粉末X線回折測定およびRietveld法を用いた精密結晶構造解析を行い、ガス密度や格子定数をはじめとするガス分離技術の実現に向けて重要な知見を得た。その結果は学術論文としてJournal of Physical Chemistry Cに掲載された。



サンプル生成器

(3) 熱力学的物性測定に関する研究 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

ハイドレートを生成すると考えられる温度、圧力条件におけるTBAB水溶液-CO₂ガス界面におけるTBAB水溶液の界面張力の測定を行い、圧力・温度・TBABの質量分率の変化に対する界面張力の変化を明らかにした。この成果は学術論文としてThe Journal of Chemical Thermodynamicsに掲載されている。



気液界面張力測定装置

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究の内容は熱力学的研究であり、ハイドレートを用いた天然ガス高純度化プラントの詳細設計に不可欠な工学的物性・特性データであるハイドレートを用いたメタン+二酸化炭素混合ガスの分離に必要な回収ガス組成の経時変化、ハイドレートの結晶構造や組成および熱力学的物性を明らかにした。この成果に基づきプラント建設会社や重工業メーカーがハイドレートを用いた混合ガス分離プロセスの詳細なプロセス設計と事業性評価を実施できるようになり、将来的には高効率低環境負荷なハイドレートを用いたガス分離が実現できると期待される。また、この技術が分岐国において事業化され、新規ガス田開発が進められれば、我が国固有の天然ガス調達手段が確立され、天然ガスの安定確保に大きく貢献するものとなる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで、結晶構造解析、結晶成長観察、熱物性測定などの将来のハイドレート関連技術の実現に向けた基礎研究を行ってきた。最近ハイドレートを用いたオゾンの貯蔵などハイドレートを利用した技術についての研究も行っている。今回研究はその技術の一つであるハイドレートを利用したガス分離技術についての研究である。これはゲスト物質によってハイドレートの生成条件が異なるというゲスト選択性を利用したものである。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

本研究に関わる学術論文は以下の通りである。

・ Kotaro Murayama, Satoshi Takeya, Saman Alavi and Ryo Ohmura, “Anisotropic Lattice Expansion of Structure H Clathrate Hydrates Induced by Help Guest: Experiments and Molecular Dynamics Simulations”, *Journal of Physical Chemistry Part C*, Vol. 118, 2014, pp. 21323–21330; DOI: 10.1021/jp5058786.

・ Hotaka Akiba, Hiroki Ueno, Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed at the interface between CO₂ Gas and Tetra-*n*-butylammonium Bromide

Aqueous Solution” , Crystal Growth & Design, Vol. 15, Issue 8, pp. 3963–3968, 2015; DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00595.

・ Hiroki Ueno, Hotaka Akiba, Satoru Akatsu and Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Clathrate Hydrates Formed with Methane + Carbon Dioxide Mixed Gas at Gas/liquid Interface and in Liquid Water” , New Journal of Chemistry, Vol. 39, Issue 11, 2015, pp8254–8262; DOI: 10.1039/C5NJ01080B.

・ Thaneer Malai Narayanan, Kazuki Imasato, Satoshi Takeya, Saman Alavi, and Ryo Ohmura, “Structure and Guest Dynamics in Binary Clathrate Hydrates of Tetrahydropyran with Carbon Dioxide/Methane” The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 119, Issue 46, pp25738–25746, 2015; DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08220.

・ Hotaka Akiba and Ryo Ohmura, “Surface tension between CO₂ Gas and Tetra-*n*-butylammonium Bromide Aqueous Solution” , The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 92, pp72–75, 2016; DOI: 10.1016/j.jct.2015.08.039.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

当事業で作成した学術論文を以下に示す。なお、著作権の関係上、写真等は差し控えさせていただきます。

・ Kotaro Murayama, Satoshi Takeya, Saman Alavi and Ryo Ohmura, “Anisotropic Lattice Expansion of Structure H Clathrate Hydrates Induced by Help Guest: Experiments and Molecular Dynamics Simulations” , Journal of Physical Chemistry Part C, Vol. 118, 2014, pp. 21323–21330; DOI: 10.1021/jp5058786.

・ Hotaka Akiba, Hiroki Ueno, Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed at the interface between CO₂ Gas and Tetra-*n*-butylammonium Bromide Aqueous Solution” , Crystal Growth & Design, Vol. 15, Issue 8, pp. 3963–3968, 2015; DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00595.

・ Hiroki Ueno, Hotaka Akiba, Satoru Akatsu and Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Clathrate Hydrates Formed with Methane + Carbon Dioxide Mixed Gas at Gas/liquid Interface and in Liquid Water” , New Journal of Chemistry, Vol. 39, Issue 11, 2015, pp8254–8262; DOI: 10.1039/C5NJ01080B.

・ Thaneer Malai Narayanan, Kazuki Imasato, Satoshi Takeya, Saman Alavi, and Ryo Ohmura, “ Structure and Guest Dynamics in Binary Clathrate Hydrates of Tetrahydropyran with Carbon Dioxide/Methane” The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 119, Issue 46, pp25738–25746, 2015; DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08220.

・ Hotaka Akiba and Ryo Ohmura, “ Surface tension between CO₂ Gas and

Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution” , The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 92, pp72-75, 2016; DOI: 10.1016/j.jct.2015.08.039.

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 慶應義塾大学工学部大村研究室（ケイオウギジユクダイガクリコウ
ガクブオオムラケンキュウシツ）

住 所： 〒223-8522（半角）

神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

申 請 者： 准教授大村亮（オオムラリョウ）

担 当 部 署： 研究支援センター（ケンキュウシエンセンター）

E-mail : yg-jutaku@adst.keio.ac.jp

U R L : <http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>